
NIVEAUX D'ENERGIE DE LA MOLECULE ISOLEE ET INTERACTION MATIERE –RAYONNEMENT

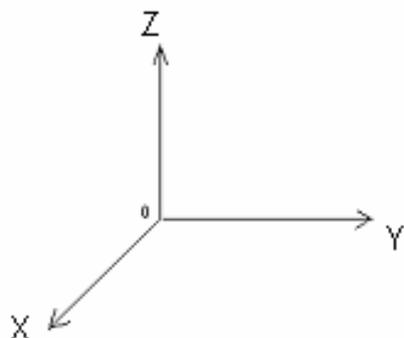
INTRODUCTION A LA SPECTROSCOPIE MOLECULAIRE

La spectroscopie peut être définie comme l'étude des interactions entre la lumière et la matière, par lesquelles des molécules effectuent une transition d'un état quantique à un autre. Elle permet d'expliquer des phénomènes qui nous entourent. Grâce à la spectroscopie, on a pu développer les lasers servant à lire les code-barres dans les grandes surfaces, permettant le fonctionnement des imprimantes laser, ou encore servant à lire des CD audio ou à déterminer la distance terre-lune. Dans les laboratoires de recherche, la spectroscopie offre d'innombrables possibilités d'observations et de compréhension des phénomènes chimiques. Les méthodes spectroscopiques permettent de comprendre comment l'énergie se propage au sein d'une molécule à l'autre. De plus, elles seront un outil fondamental pour l'identification de nouveaux composés.

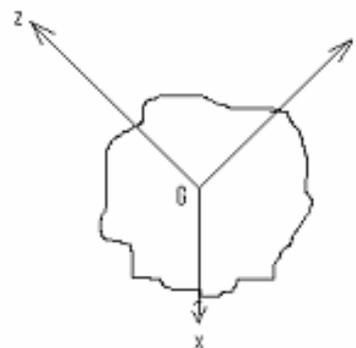
Le principe de la spectroscopie moléculaire étant d'induire, à l'aide de la lumière, des transitions entre les différents états quantiques d'une molécule, on comprend que la chimie quantique se trouve à la base de cette spectroscopie. Il est en effet nécessaire de connaître aussi bien les énergies que les fonctions d'onde des niveaux énergétiques moléculaires, déterminés par l'équation de Schrödinger, afin de pouvoir prédire l'aspect d'un spectre.

I - L'EQUATION DE SCHRÖDINGER ET LA QUANTIFICATION DE L'ENERGIE MOLECULAIRE

Si l'on veut décrire le mouvement d'une molécule dans l'espace, il faut pouvoir connaître l'ensemble des coordonnées moléculaires pour chaque valeur du temps. Pour cela, on peut utiliser l'ensemble de coordonnées suivantes :



Référentiel fixe



molécule

- les 3 coordonnées du centre de gravité G de la molécule par rapport au référentiel fixe OXYZ.
- les 3 angles définissant l'orientation du référentiel solide de la molécule par rapport au référentiel fixe (repérage de Gxyz par rapport à OXYZ)
- les coordonnées des noyaux de chaque atome de la molécule par rapport à Gxyz
- les coordonnées des électrons de chaque atome par rapport à Gxyz

Ce problème est complexe mais on peut utiliser en première approximation le principe de Born-Oppenheimer qui permet de décrire le mouvement de la molécule en considérant indépendamment les mouvements de translation, les mouvements de rotation, la vibration des noyaux et enfin le mouvement des électrons. Dans cette approximation, l'énergie totale de la molécule se met sous la forme :

$$E_{\text{molécule}} = E_T + E_R + E_V + E_e$$

La mécanique quantique montre alors que pour une molécule isolée, les énergies de rotation E_R , de vibration E_V et l'énergie électronique E_e ne peuvent avoir que des valeurs discrètes. Seule l'énergie de translation d'une molécule isolée n'est pas quantifiée

$\left(E_T = \frac{3}{2} kT \right)$ car il y a absence de conditions aux limites.

La spectroscopie moléculaire ne fait intervenir que la somme $E = E_R + E_V + E_e$. Chaque niveau d'énergie moléculaire sera donc caractérisé par un niveau de rotation, un niveau de vibration et un niveau électronique.

On peut distinguer trois types de spectres :

- Si l'énergie d'excitation est faible on ne provoque que la rotation de la molécule ; c'est le cas des radiations électromagnétiques dites micro-ondes.
- Si l'énergie est plus forte ; la molécule est dans un état rovibrationnel

$$E = E_R + E_V$$

La molécule tourne et vibre. Cette énergie peut être fournie par des quanta infrarouges.

3) Une grande énergie (lumière U.V.) produit rotation, vibration et saut d'électrons : c'est un état rovibronique.

L'énergie d'un système est définie par un opérateur, l'opérateur hamiltonien H. A cet hamiltonien correspond une fonction d'onde ψ qui décrit l'état du système (énergie, vitesse,..)

Connaître l'énergie c'est résoudre l'équation de Schrödinger : $\mathbf{H}\Psi = \mathbf{E}\Psi$

L'opérateur hamiltonien est la somme de deux opérateurs : L'opérateur énergie cinétique T et l'opérateur énergie potentielle V.

L'hamiltonien est conservatif c'est-à-dire que $T+V = \text{Cte}$

Soit m_i la masse et v_i la vitesse de l'électron i

Soit M_α la masse et v_α la vitesse du noyau α

L'énergie cinétique totale (électrons + noyaux) s'écrit :

$$2T = \sum_i m_i v_i^2 + \sum_\alpha M_\alpha v_\alpha^2$$

L'énergie potentielle est due à l'interaction entre les électrons V_{ii} , entre les noyaux $V_{\alpha\alpha}$ et entre les noyaux et les électrons $V_{\alpha i}$

L'énergie totale est :

$$\frac{1}{2} \left(\sum_i m_i v_i^2 + \sum_\alpha M_\alpha v_\alpha^2 \right) + V_{ii} + V_{\alpha i} + V_{\alpha\alpha}$$

A l'énergie totale on associe l'opérateur hamiltonien H.

A l'énergie cinétique on associe l'opérateur : $\left(\frac{-\hbar^2}{2\mathbf{m}} \right) \Delta$

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (\Delta : \text{le Laplacien})$$

A l'énergie potentielle on associe l'opérateur V_{op}

L'opérateur Hamiltonien s'écrit alors :

$$H = \sum_i \frac{-\hbar^2}{2\mathbf{m}_i} \Delta_i + \sum_\alpha \frac{-\hbar^2}{2\mathbf{M}_\alpha} \Delta_\alpha + V_{ii} + V_{\alpha i} + V_{\alpha\alpha}$$

Pour définir l'état du système il faudra résoudre l'équation :

$$\left(\sum_i \frac{-\hbar^2}{2\mathbf{m}_i} \Delta_i + \sum_\alpha \frac{-\hbar^2}{2\mathbf{M}_\alpha} \Delta_\alpha + V_{ii} + V_{\alpha i} + V_{\alpha\alpha} \right) \Psi = \mathbf{E}\Psi$$

La résolution de cette équation est impossible en toute rigueur. On fait donc appel à l'approximation de Born- Oppenheimer qui trouve sa justification physique dans le fait que la masse des noyaux est beaucoup plus grande que celle des électrons. Le rapport des masses au repos entre un proton et un électron vaut : $m_p/m_e = 1835$.

La position des noyaux est prise comme constante avec cette approximation. Le mouvement des électrons peut ainsi être considéré comme découplé du mouvement des noyaux, ce qui permet l'élimination de nombreux termes de l'équation de Schrödinger

Ainsi dans l'approximation d'ordre zéro comme les espaces des électrons et des noyaux sont disjoints on a :

$$\Psi = \Psi_e \Psi_n \quad \text{et} \quad \mathbf{H} \Psi_e \Psi_n = \mathbf{E} \Psi_e \Psi_n$$

En groupant les termes électroniques et nucléaires l'équation s'écrit :

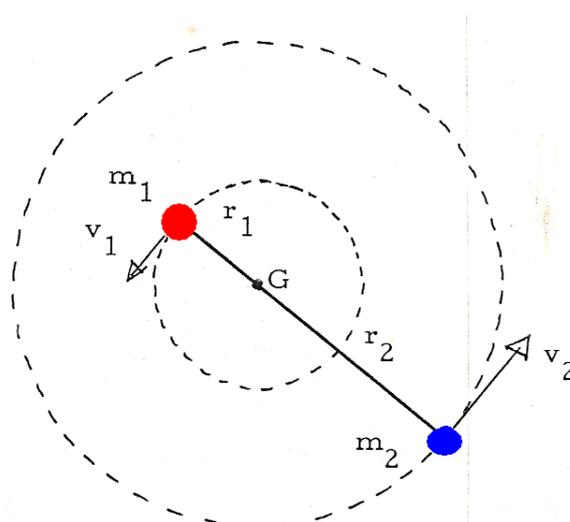
$$\mathbf{H} \Psi = \left[\sum_i -\frac{\hbar^2}{2m_i} \Delta_i + (V_{ii} + V_{\alpha i}) \right] \Psi_e \Psi_n + \left[\sum_{\alpha} -\frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \Delta_{\alpha} + V_{\alpha\alpha} \right] \Psi_e \Psi_n$$

L'énergie totale de la molécule se met sous la forme : $E = E_e + E_n$

Alors $\mathbf{H} \Psi_e \Psi_n = (E_e + E_n) \Psi_e \Psi_n$ est une équation à variables séparées.

II - L'ENERGIE D'UN ROTATEUR LIBRE

Considérons une molécule diatomique en rotation libre dans un plan autour de son centre de gravité G :



L'équation de Schrödinger est toujours valable. Cependant, l'hamiltonien de ce système s'écrit alors (en coordonnées sphériques r, θ et φ)

$$\mathbf{H} = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2\mu} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \varphi^2} \right] + \mathbf{V}(r, \theta, \varphi)$$

Opérateur énergie	opérateur énergie cinétique	opérateur énergie potentielle
----------------------	--------------------------------	----------------------------------

Dans le cas du rotateur rigide symétrique, l'énergie potentielle $V = 0$ et l'équation d'onde de Schrödinger: $\mathbf{H}\Psi = \mathbf{E}\Psi$

devient

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2\mu} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \varphi^2} \right] = \mathbf{E}\Psi$$

ou encore

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial \varphi^2} + \frac{8\pi^2\mu r^2}{\hbar^2} \mathbf{E}\Psi = 0$$

Ψ est la fonction d'onde, E est l'énergie du rotateur, μ est la masse réduite et h est la constante de PLANCK.

La solution de cette équation est possible de façon rigoureuse. Bien qu'elle ne soit pas nécessairement très compliquée, elle est cependant hors des limites de ce cours. Si l'on veut que Ψ réponde aux conditions physiques que l'on s'est imposées, c'est-à-dire ait le caractère d'une onde, l'énergie E peut seulement prendre les valeurs suivantes

$$E_J = \frac{\hbar^2}{8\pi^2\mathbf{I}} \mathbf{J}(\mathbf{J}+1) \quad \mathbf{I} = \mu r^2$$

J est un nombre quantique de rotation qui peut prendre les valeurs :

$$J = 0, 1, 2, \dots$$

III - L'ÉNERGIE D'UN VIBRATEUR DIATOMIQUE HARMONIQUE

Les vibrations de valence peuvent en grande partie s'interpréter dans le cadre de la mécanique classique en faisant appel au modèle simple de l'oscillateur harmonique.

Soit une molécule diatomique assimilée à un oscillateur harmonique. A partir de x_1 et x_2 , déplacements des deux masses m_1 et m_2 par rapport à leurs positions d'équilibre, on définit la coordonnée interne de vibration q :

$$q = x_2 - x_1$$

Pour décrire les forces agissant sur une liaison en vibration, on utilise le potentiel V d'un oscillateur harmonique donné :

$$V = -\int_0^q (-kq) dq = \frac{1}{2} kq^2$$

L'énergie potentielle est liée à la force de rappel :

$$F = m\gamma \quad \leftrightarrow \quad F(q) = -\frac{dV}{dq} = -kq = \mu \frac{d^2q}{dt^2}$$

(loi de Newton : mécanique classique)

La solution de cette équation est connue : $q = A \cos(2\pi\nu t + B)$

Où A et B sont des constantes.

L'oscillateur harmonique décrit bien la plupart des mouvements de vibration
Dans ce cas, l'équation de Schrödinger devient :

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2\mu} \frac{d^2\Psi(q)}{dq^2} + \frac{1}{2}kq^2\Psi(q) = E\Psi(q)$$

Et la solution de l'équation de Schrödinger est :

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) \frac{\hbar}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Où v est le nombre quantique de vibration

h : la constante de Planck

μ : masse réduite du vibreur

k : constante de force

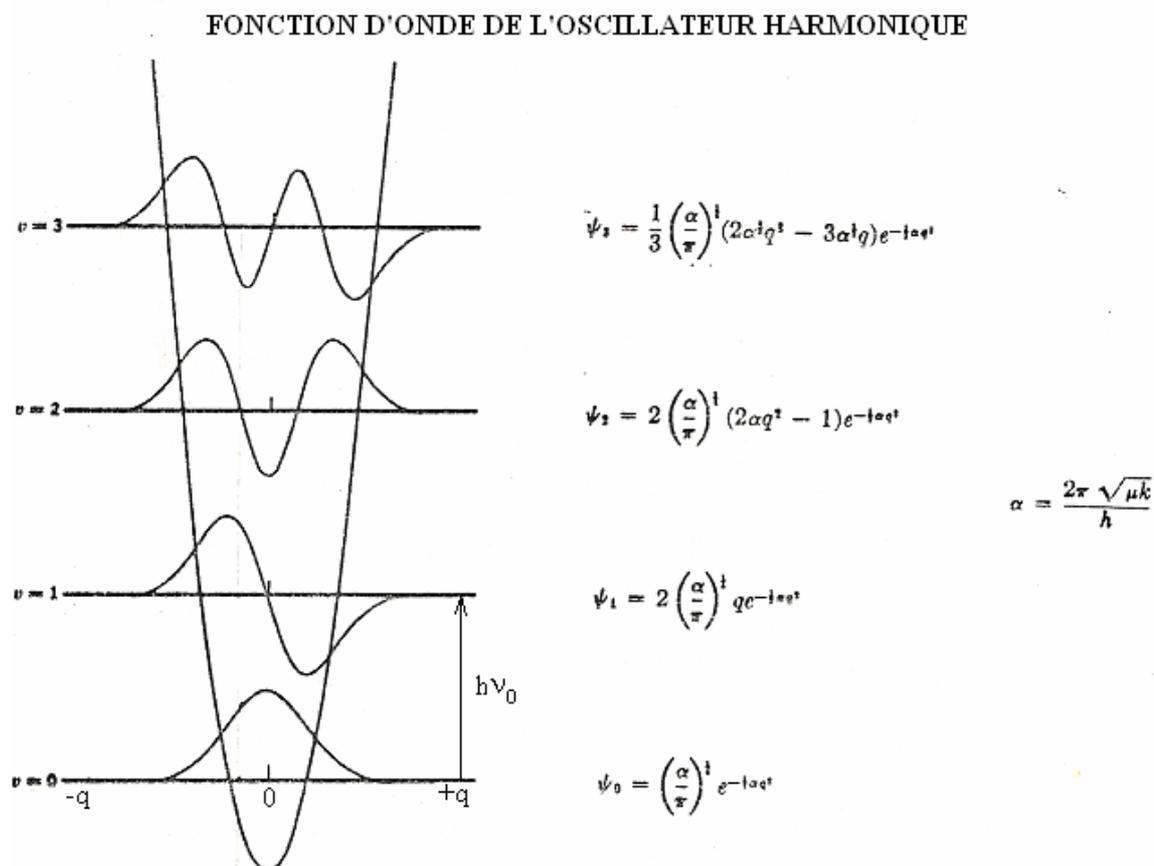
La vibration du ressort est donnée par la loi de Hooke : $\nu = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{k}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}}$ avec $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$

ν : fréquence de la vibration

m_1 et m_2 : masses des atomes 1 et 2 respectivement

SPECTRE D'ABSORPTION DE L'OSCILLATEUR HARMONIQUE

Les variations d'énergie de la molécule peuvent seulement se produire entre les niveaux d'énergie totale possibles. La nécessité de variation du moment dipolaire pour qu'il y ait absorption ou émission de radiation impose des **règles de sélection**. On peut montrer théoriquement que les seules transitions permises doivent satisfaire la relation : $\Delta\nu = \pm 1$



La figure ci-dessus représente les niveaux d'énergie et les fonctions d'onde des quatre solutions de plus basse énergie. On remarquera en particulier que :

- les niveaux sont tous équidistants, la différence entre deux niveaux consécutifs étant $h\nu_0$ selon l'expression de E_v .

- l'énergie n'est pas nulle dans l'état de plus basse énergie, $v = 0$. Ainsi, même à 0 K (zéro absolu), il subsiste une énergie vibrationnelle (énergie de zéro) qui vaut $\frac{1}{2} h\nu_0$.

- la signification physique des fonctions nucléaires est la même que celle des fonctions électroniques : le carré de Ψ est la densité de probabilité pour que le système se trouve à l'abscisse q . Dans l'état $v = 0$, l'état du système le plus probable est au voisinage de $q = 0$, résultat inverse du comportement classique. En revanche, lorsque v croît, la probabilité de trouver les noyaux au voisinage de l'élongation maximale q_0 augmente, et le comportement du système se rapproche donc de son comportement classique.

On constate enfin qu'il existe une probabilité non nulle de trouver les noyaux à $q > q_0$. Ce comportement non classique est un cas particulier d'effet tunnel.

IV - LES CORRECTIONS NECESSAIRES : L'ANHARMONICITE ET L'INTERACTION VIBRATION-ROTATION

a) En théorie, les transitions entre différentes paires de niveaux adjacents sont équidistantes sur le spectre.

En pratique, l'anharmonicité affecte les niveaux énergétiques : les niveaux d'énergie plus élevés se rapprochent et donc les transitions vibrationnelles correspondantes ont des énergies relativement plus faibles.

Donc il est évident que l'oscillateur harmonique est un modèle trop simple. En effet on ne peut pas allonger une molécule à l'infini (il y a dissociation), ni imbriquer les noyaux l'un dans l'autre (répulsion). Aucune loi mathématique ne rend réellement compte de ce potentiel interatomique, mais plusieurs approximations ont été proposées. Par exemple la fonction de Morse :

$$V = D_e (1 - e^{-\beta q})^2$$

Cet écart à l'harmonicité se traduit par l'utilisation de termes supérieurs à q^2 dans le développement du potentiel :

$$V(q) = (V)_{q=0} + \left(\frac{\partial V}{\partial q}\right)_{q=0} q + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q^2}\right)_{q=0} q^2 + \frac{1}{3} \left(\frac{\partial^3 V}{\partial q^3}\right)_{q=0} q^3 + \dots$$

Le terme $(V)_{q=0}$ est nul lorsque l'on prend comme origine des énergies l'énergie potentielle de la molécule dans son état d'équilibre. Puisque cet état correspond à un minimum $\left(\frac{\partial V}{\partial q}\right)_{q=0} = 0$. En outre, le terme $\left(\frac{\partial^2 V}{\partial q^2}\right)_{q=0}$ est égal à la constante de force k .

La solution de l'équation de Schrödinger pour le potentiel de Morse est :

$$E_v = h\nu \left(v + \frac{1}{2}\right) - h\nu\chi \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \dots$$

χ étant le coefficient d'anharmonicité.

L'expression qui donne la valeur en cm^{-1} des niveaux d'énergie est appelée terme spectral noté $G(v)$:

$$\frac{E}{hc} = G(v) = \omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right) - \omega_e \chi_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2$$

La quantité $\omega_e \chi_e$ est appelée **constante d'anharmonicité** et le terme qui la contient est nommé **correction d'anharmonicité**.

Avec la règle de sélection $\Delta v = \pm 1$, la différence d'énergie est :

$$\Delta E_v = E(v+1) - E(v) = h\nu \left[\left(v + 1 + \frac{1}{2}\right) - \chi \left(v + 1 + \frac{1}{2}\right)^2 \right] - h\nu \left[\left(v + \frac{1}{2}\right) - \chi \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \right]$$

$$\Delta E_v = h\nu - 2h\nu\chi(v+1)$$

La courbe de l'énergie de liaison n'est pas une parabole (courbe en pointillets), mais une **courbe de Morse** (courbe en trait plein), qui ne peut être assimilée à une parabole que pour les petites variations autour de la valeur moyenne de la distance r entre les deux atomes. **La molécule n'est pas un vibreur harmonique**. Les résultats obtenus avec les formules simplifiées sont quand même acceptables pour les petites molécules à 1% près.

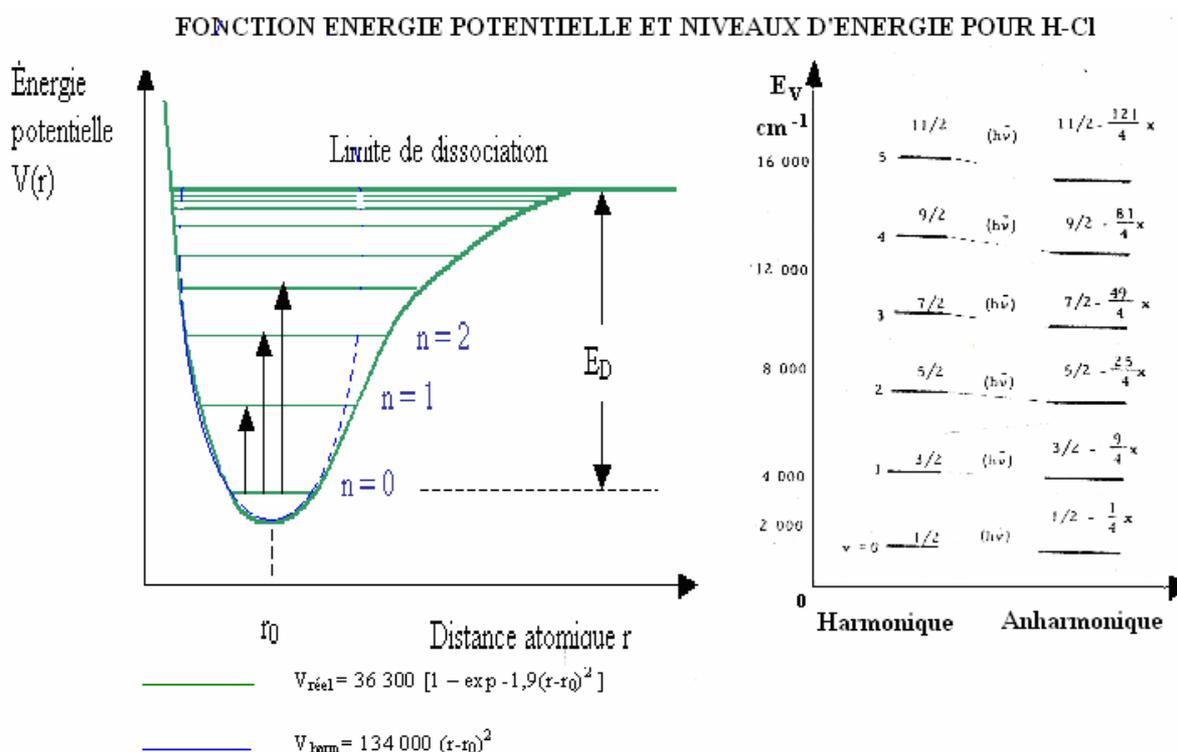
Exemple : H^{35}Cl

L'énergie potentielle de la molécule H^{35}Cl est bien représentée par la fonction de Morse :

$$V(\text{cm}^{-1}) = 36300 [1 - \exp(-1,9q^2)]$$

Par ailleurs, les niveaux de vibration de cette même molécule sont donnés par l'expression de l'énergie de vibration écrite plus haut avec $\bar{\nu} = 2989 \text{ cm}^{-1}$ et $\bar{\nu}\chi = 51,6 \text{ cm}^{-1}$.

Les écarts à l'harmonicité présentés par HCl sont illustrés sur la figure suivante :



Remarque : En présence d'anharmonicité, des transitions entre niveaux d'énergie avec $\Delta v > 1$ deviennent possibles. On les appelle des harmoniques (**overtones**).

Par exemple, des transitions $2 \leftarrow 0$, $3 \leftarrow 0$, etc, sont observées mais sont de faible intensité.

Les règles de sélection sont un peu modifiées par rapport au modèle simple précédent. On trouve que si la transition $\Delta v = \pm 1$ se produit toujours avec une grande probabilité, les

transitions $\Delta v = \pm 2, \pm 3$ etc. peuvent également se produire, mais avec une probabilité beaucoup plus faible.

Nous avons décrit l'anharmonicité mécanique, il existe également une anharmonicité électrique dont le rôle est important pour les règles de sélection en spectroscopie.

L'anharmonicité électrique consiste à développer le moment dipolaire μ en fonction de la coordonnée interne de vibration q avec des termes d'ordre supérieur à 1 :

$$\bar{\mu}(q) = \bar{\mu}(q=0) + \left(\frac{\partial \bar{\mu}}{\partial q} \right)_{q=0} q + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \bar{\mu}}{\partial q^2} \right)_{q=0} q^2 + \dots$$

b) La séparation des énergies de vibration et de rotation n'est également qu'une approximation car la distance interatomique varie en fonction de l'énergie de vibration, le moment d'inertie dépend alors aussi du nombre quantique de vibration. L'énergie de la molécule en vibration-rotation se met alors sous la forme :

$$E_{v,j} = h\nu \left(v + \frac{1}{2} \right) - h\nu \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1) - \alpha J(J+1) \left(v + \frac{1}{2} \right)$$

Energie de	terme		couplage
L'oscillateur	d'anharmonicité	rotation	vibration-rotation
Harmonique			

Où α est le coefficient d'interaction vibration-rotation.

V- LES NIVEAUX D'ENERGIE DES MOLECULES POLYATOMIQUES

Nous ne traiterons pas ici le calcul des niveaux d'énergie des molécules polyatomiques mais nous donnerons uniquement les résultats permettant la compréhension des spectres.

En ce qui concerne l'énergie de rotation, il est nécessaire de définir les trois moments d'inertie principaux de la molécule. Selon l'ordre de grandeur des moments, on distinguera les rotateurs sphériques, les toupies symétriques ou asymétriques.

Pour une molécule possédant N atomes l'énergie de vibration est donnée par :

$$E_{\text{vibration}} = \sum_{i=1}^{3N-6} h\nu_i \left(v_i + \frac{1}{2} \right)$$

Considérons par exemple une molécule à 3 atomes non linéaire.

On a trois degrés de liberté de vibration.

N°1 vibration de valence symétrique, (stretching) notée ν_s

N°2 vibration de valence asymétrique, (stretching) notée ν_{as}

N°3 vibration de déformation dans le plan (bending) notée δ

L'énergie de vibration de la molécule est :

$$E = h\nu_1 \left(v_1 + \frac{1}{2} \right) + h\nu_2 \left(v_2 + \frac{1}{2} \right) + h\nu_3 \left(v_3 + \frac{1}{2} \right)$$

VI - PEUPLEMENT DES NIVEAUX D'ENERGIE A L'EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE

La thermodynamique montre que la valeur de l'énergie d'un système de molécules répartie parmi les individus moléculaires dépend du poids moléculaire, de la température, du volume moléculaire, des distances internucléaires, des mouvements moléculaire et des forces intermoléculaire.

La loi statistique de distribution de MAXWELL-BOLTZMANN montre que, dans une enceinte à la température T, la répartition des molécules, sur leurs divers niveaux d'énergie à l'équilibre est donné par :

$$\frac{N_i}{N_0} = g_i e^{-\frac{E_i - E_0}{kT}}$$

Où N_i est le nombre de molécules dans le niveau d'énergie

N_0 est le nombre de molécules dans le niveau d'énergie fondamentale E_0

g_i est le facteur de dégénérescence du niveau i, celui de l'état fondamental étant 1

$g_i = (2J+1)$ pour la rotation et $g_i = 1$ pour la vibration

k (constante de Boltzmann) = $1,38 \cdot 10^{-23}$ joule/K

kT représente une énergie qui est de l'ordre de grandeur de 2500 J/Mole à 300 K

$$(210 \text{ cm}^{-1} \text{ en unités } \frac{E}{hc}).$$

En utilisant cette relation, on montre que dans la plupart des cas, à la température ordinaire :

- plusieurs niveaux de rotation sont peuplés
- peu de niveaux excités de vibration ont une population appréciable
- toutes les molécules sont dans l'état fondamental électronique.

Ceci est illustré sur les figures suivantes :

Prenons l'exemple de la molécule d'iode, I_2 à la température 300 K

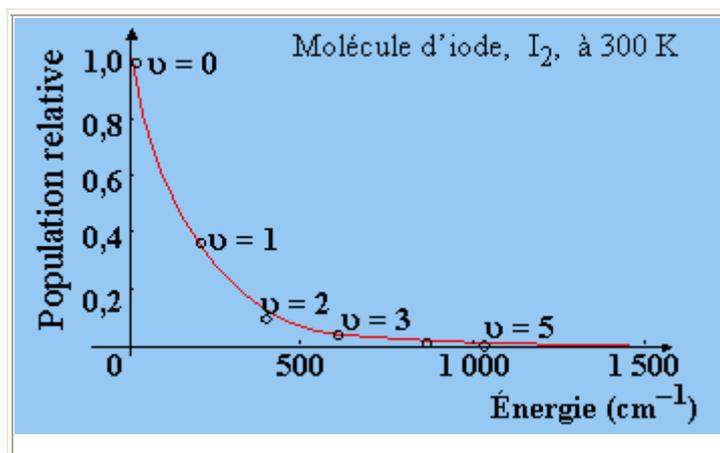


Figure : Répartition des molécules dans les niveaux de vibration.

Les peuplements relatifs des niveaux de rotations à 400K de la molécule HCl est indiqué sur la figure ci-après :

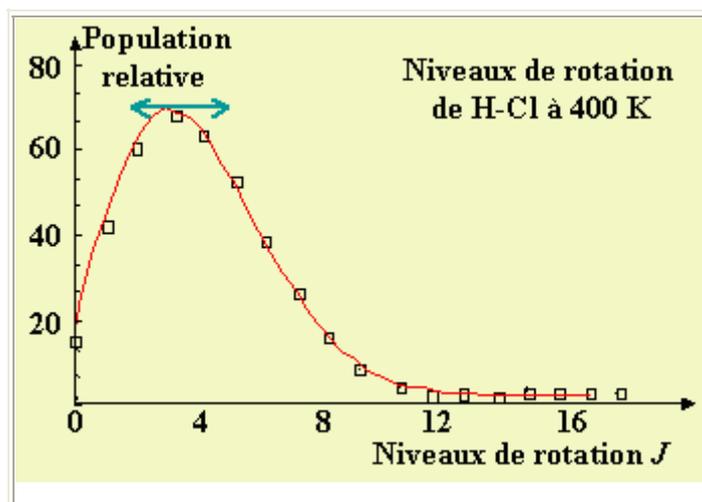


Figure : Répartition des molécules dans les niveaux de rotation.

VII - L'INTERACTION MATIERE –RAYONNEMENT

La démarche, en spectroscopie, est de mesurer les niveaux énergétiques des molécules en leur faisant absorber et/ou émettre de la lumière, et de mesurer à quelles fréquences ces transitions ont lieu. L'énergie, ou la fréquence, de toute transition correspond à une différence d'énergie entre deux niveaux.

VII.1 - Absorption et émission : Processus à un photon

En spectroscopie moléculaire, il s'agira toujours de forcer une molécule à effectuer une transition d'un état quantique à un autre. La fréquence, résultant du passage de la molécule du niveau d'énergie E_i au niveau d'énergie supérieur E_f en absorbant le rayonnement, est donnée par :

$$h\nu_{if} = E_f - E_i \qquad E_f > E_i$$

les états E_i et E_f sont caractéristiques d'un niveau de rotation, de vibration et électronique $E(J,v,e)$. Trois types de transitions peuvent être envisagés :

- a) seul le nombre quantique J de rotation varie, nous avons une transition de rotation pure. Sa fréquence se situe dans les microondes ou le lointain infrarouge.

- b) Le nombre quantique v de vibration peut également varier, nous avons une transition vibrationnelle. Sa fréquence se situe dans l'infrarouge.
- c) Le nombre quantique électronique e peut aussi varier, nous avons alors une transition électronique. Sa fréquence se situe dans le visible ou l'ultraviolet, parfois l'infrarouge.

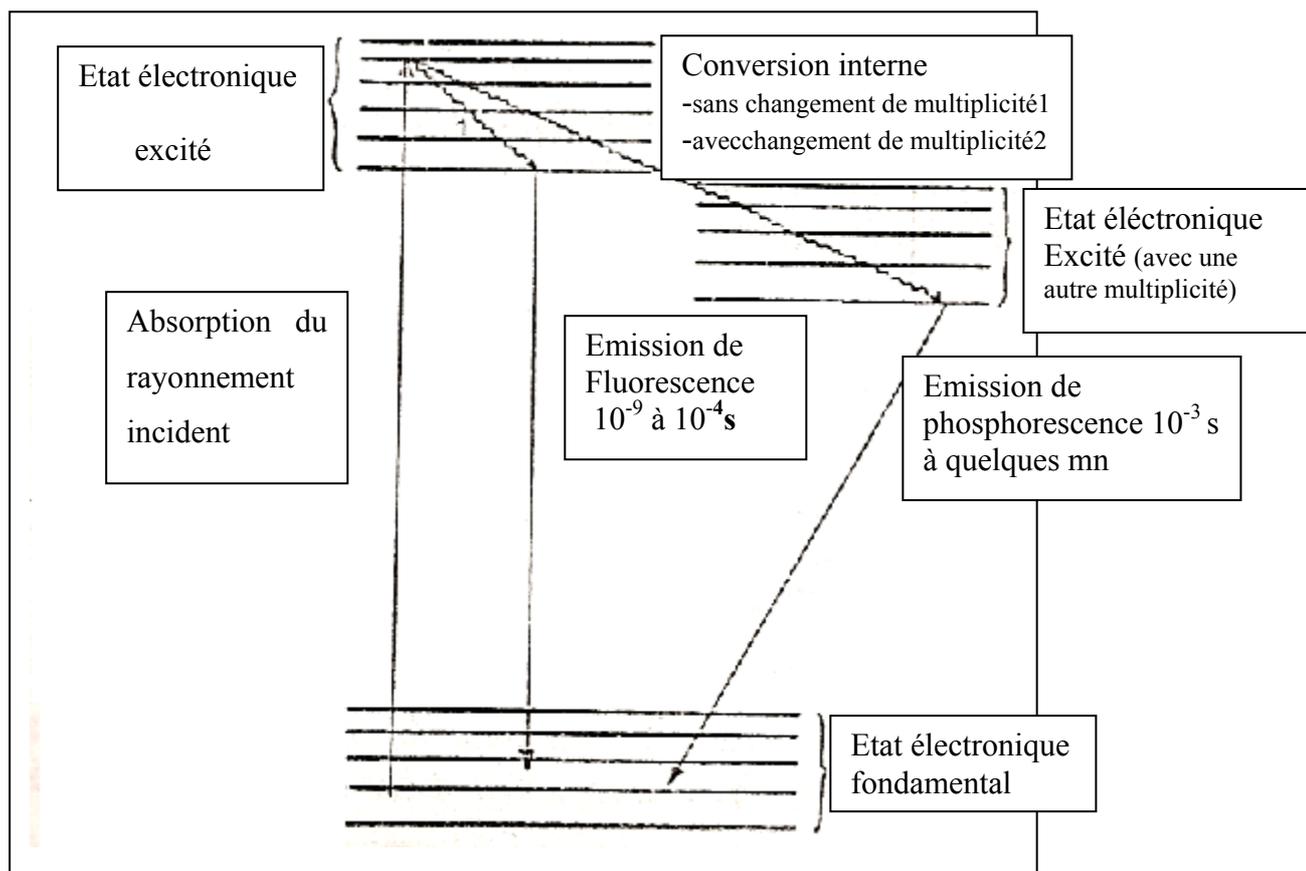
Remarque :

Les niveaux d'énergie E_f peuvent être peuplés sans apport d'énergie photonique (ex : décharges électriques, température) ; le retour à l'état d'équilibre se fera par émission d'un photon $h\nu_{fi}$: c'est la spectroscopie d'émission.

VII.2- La photoluminescence : processus à deux photons

L'interaction matière-rayonnement dans un processus à deux photons est beaucoup plus compliquée et peut s'effectuer pour divers mécanismes conduisant à plusieurs types de spectroscopies.

a) Si on envoie un rayonnement permettant à une molécule de passer du niveau fondamental électronique à un niveau électronique excité, il y a absorption du rayonnement incident. Mais la durée de vie de la molécule sur cet état excité n'est pas infinie et elle reviendra sur le niveau fondamental en dissipant l'énergie absorbée. Cette dissipation peut se faire par conversion interne avec ou sans changement de multiplicité suivie par conversion interne de rayonnement électromagnétique. Ce sont la fluorescence et la phosphorescence.



b) Une autre possibilité d'interaction consiste à envoyer sur la molécule un rayonnement monochromatique ne correspondant à aucune transition d'absorption. La théorie des perturbations au second ordre, nous apprend qu'un niveau d'énergie virtuel peut être créé portant la molécule dans un état instable. L'émission du dipôle ainsi induit donne lieu à une émission polychromatique. Ce sont les diffusions RAYLEIGH et RAMAN.